

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—170154

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 09 D 3/727

C 03 C 25/02

C 09 D 5/00

// C 08 F 2/54

299/06

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

6516—4 J

8017—4 G

6516—4 J

7102—4 J

④ 公開 昭和59年(1984)9月26日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 6 頁)

## ⑭ 放射線硬化性コーティング組成物

① 特 願 昭58—45842

② 出 願 昭58(1983)3月18日

⑦ 発 明 者 ロバート・イー・アンセル

アメリカ合衆国イリノイ州ホフ  
マン・イーステイツ・コールド  
ウエル・レーン1440⑧ 発 明 者 オービッド・レイ・カットラー  
・ジュニアアメリカ合衆国イリノイ州ロー  
リング・メドウズ・ヤロウ・レ

—ン2535

⑦ 発 明 者 テイモシイ・イー・ビショプ  
アメリカ合衆国イリノイ州アー  
リントン・ハイツ・エヌ・ウイ  
ンザー・ナンバー309 1631⑧ 出 願 人 デソト, インコーポレーテッド  
アメリカ合衆国イリノイ州デス  
・プレインズ・サウス・マウン  
ト・プロスペクト・ロード1700⑨ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

放射線硬化性コーティング組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) (i) 平均分子量400～5,000を有し、か  
つ尿素基を含有しうるジエチレン性末端ポリウ  
レタンのコーティング組成物を基準として65  
ないし85重量% ;(2) そのホモポリマーが-20℃またはそれ  
以下のガラス転移温度を有するモノエチレン性  
不飽和モノマーのコーティング組成物を基準と  
して5ないし25重量% ; および(3) トリアクリレートのコーティング組成物  
を基準として0ないし15重量%、  
を含む放射線硬化性コーティング組成物。(2) 前記-20℃またはそれ以下のガラス転移温  
度を有するモノマーがエトキシ エトキシ エチ  
ル アクリレートおよびジシクロペンチニル オ  
キシエチル アクリレートから選ばれる特許請求  
の範囲第1項記載のコーティング組成物。(3) (1) 平均分子量400～5,000を有し、か  
つ尿素基を含有しうるジエチレン性末端ポリウ  
レタンのコーティング組成物を基準として65  
ないし85重量% ;(2) そのホモポリマーが-20℃またはそれ  
以下のガラス転移温度を有するモノエチレン性  
不飽和モノマーのコーティング組成物を基準と  
して5ないし25重量% ; および(3) トリアクリレートのコーティング組成物  
を基準として0ないし15重量%、  
を含む放射線硬化性コーティング組成物で被覆さ  
れた光学的ガラス ファイバー。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は放射線硬化性コーティング組成物を用  
いる光ファイバーの被覆に関し、特に光ファイバ  
ーのガラス表面に直接施すことのでき、かつ通  
常用いられており、望ましい機械的強度を与える  
ための二重被覆を必要とする従来の低モジュラス  
のパツプアー コーティングより硬く丈夫な紫外  
線硬化性組成物を提供することに関する。

光学的ガラス ファイバーは通信目的に対して重要性が増大しているが、ガラス ファイバーを用いるためガラス表面を湿気および摩耗から保護する必要がある。この保護はそのガラス ファイバーをその形成直後にコーティングすることによつて行なう。溶媒溶液コーティングおよび押出しが適用されるが、これらの問題は紫外線硬化性コーティング組成物の使用によつてかなりの程度改善されている。

光ファイバーのガラス表面に接着されるコーティングの使用に由来する1つの問題として、ガラスとコーティングの間の温度変化に対する応答の偏差によつて生起するファイバーの微小屈曲の問題がある。これは特に非常に低温環境下で著しい。この問題を解決する手段としては非常に低いモジュラスのプライマリー コーティングを選択することであり、この低モジュラスを有する紫外線硬化性コーティング組成物が開発されている。この件に関しては、米国特許出願第170,148号明細書(出願日:1980年7月18日、発明者:

Robert E. Ansel)および米国特許出願

第398,161号明細書(出願日:1982年7月19日、発明者:Robert E. Ansel, O. Ray Cutler, Elias P. Moscovis)に詳細に記載されている。

プライマリー コーティングに望ましい低モジュラスを与えるためにはガラスと接触するコーティングに望ましい硬度と強靱性を犠牲にしなければならず、そのためプライマリー コーティングの上に二次コーティングを施した。これは2つのコーティングを施して硬化させる必要があり、製造を複雑化し製品コストを増大させる。本発明は低温における微小屈曲の問題を最小にするのに十分な低モジュラスを有し、しかも従来のコーティングよりも硬くかつ強靱性があり、単一の放射線硬化性コーティングで商業的実施が達成されるコーティングを提供することを意図している。

本発明によつて提供される放射線硬化性コーティング組成物は、(1) コーティング組成物の65重量%ないし85重量%が平均分子量400~

5,000、好ましくは800~2,500を有し、尿素基を有しうるジエチレン性末端ポリウレタンで構成され、(2) コーティング組成物の5重量%ないし25重量%が約-20℃以下のTgを有する放射線硬化性モノエチレン性不飽和流体モノマーで構成されるものである。紫外線硬化可能な好ましいエチレン性基はアクリレート基である。

この放射線硬化性成分の組合わせは十分に低いモジュラスの接着コーティングに対しかなりの硬度と組合わせて大きい物理的強靱性を与え、低温環境下の微小屈曲を最小にする。

本明細書では特記しない限り割合は全て重量であり、アクリレートの使用は例示的のものである。

ジアクリレート末端基を有するポリウレタンについて詳記すると、これらは400~5,000、好ましくは800~2,500の範囲の分子量を有するジイソシアネート末端の化合物上にアクリレート官能性末端基を配置することによつて生成される。いくつかの製造方法が用いられるが、このジイソシアネート末端化合物は有機ジイソシアネ

ートと2個のイソシアネート反応性の水素原子との反応生成物である。水素原子は-OH、-SHまたは-NH<sub>2</sub>基で与えられる。これらのジイソシアネート末端反応生成物は2~10個、好ましくは2~4個のウレタン基および(または)尿素基を含んでいる。

脂肪族基は1,6-ヘキサンジオールのような単純なアルカンジオールであるが、脂肪族基はポリエーテル、ポリエステルおよびポリエーテル-ポリエステル基から選ばれる。ポリエーテル基の例はポリテトラメチレングリコール、2モルのエチレングリコールと1モルのアジピン酸とのエステル反応生成物によるポリエステル基、および2モルのジエチレングリコールと1モルのアジピン酸とのエステル反応生成物によるポリエーテル-エステル基である。

適当なジイソシアネートはイソホロンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネートとその異性体およびヘキサメチレンジイソシアネートのような脂肪族または芳香族である。ト

ルエン ジイソシアネートが好ましく、この種の物質は技術上公知である。

ジイソシアネートのジアクリレート末端化は種々な方法で達成される。即ち、始めに高分子のジイソシアネートを生成させ、次いでそれを2モルの割合のヒドロキシ アルキル アクリレートと反応させて各イソシアネート基上に1個の不飽和基を付着させる。これらのヒドロキシ アルキル アクリレートはアルキル基に2～6個の炭素原子を有する。例えば2-ヒドロキシ エチル アクリレートおよび2-ヒドロキシ プロピル アクリレートである。或はまた、先づヒドロキシ アルキル アクリレートを1モルの低分子量のジイソシアネートとを反応させ、次いで得られた不飽和モノイソシアネート2モルと所望の分子量を与えるジヒドロキシ化合物1モルとを反応させる。何れの方法も技術上公知である。

ポリウレタン中に前述したジイソシアネート1モルとヒドロキシ エチル アクリレート1モルとの反応で尿素基を導入し、1個の未反応イソシア

ネート基を含む不飽和ウレタン生成物を与えてもよい。次いで、このモノイソシアネート2モルと、ブチレンジアミンのようなジアミン1モルとを反応させることによつて2個の末端アクリレート基をもつポリ尿素ポリウレタンを得ることができる。尿素含有ジアクリレートは米国特許第4,097,439号明細書に詳述されている。

コーティング組成物の少くとも65重量%を構成するジエチレン性ポリウレタンは若干の理由で単独使用できないものであることを指摘しておく。先づ第一に、放射線硬化が遅いことであつて、これは適当な順次工程の速度が重要である光ファイバーのコーティングにとつて特に不都合である。第二に、そのポリウレタンがそれ自体粘稠に過ぎて迅速施用できないことである。同時にまた、放射線硬化生成物が堅すぎて十分な弾性を示さない(モジュラスが高すぎる)。本発明において、比較的小量割合の低Tg液状モノマーが粘度を引き下げ、放射線硬化の速度を増大させることが判つた。低Tg液状モノマーがコーティングを過度に

弱化させることなくモジュラスを低下させることは意外なことであつて、極めて重要である。その結果、コーティングは合理的な速さで施用され、放射線硬化されて十分に低いモジュラスを有し、かつ予期される摩耗力を克服するに十分な硬度と強靱性を併有して微小屈曲は最少にされるのである。

低Tg液状モノマーはコーティング組成物の5～15%の量で使用するのが好ましく、例えばエチル ヘキシル アクリレートおよび2-ヒドロキシエチル アクリレートである。しかし、例えばジシクロペンテニル オキシ エチル アクリレート フェノキシエチル アクリレートおよび特にエトキシエトキシ エチル アクリレートなどの特殊なエーテル モノマーを選択することによつて好ましい形で望ましい結果が与えられる。このモノマーは低粘度、および増大した硬化速度ならびに高い引張り強度、硬度および破壊強度によつて特性づけられたコーティング組成物を与えることができる。また、ガラス転移温度以下の熱膨張係数を

低めることも達成する。そして、これらの利点はモジュラスを過度に増大させることなく得ることができるのである。トリアクリレートを少くし、エトキシ エトキシ エチル アクリレートを増して使用する変性では、さらに満足な物理性が得られ、しかもこの場合は粘度が十分に低く、硬化速度はさ程ではないが高められ、モジュラスも低下させる。

コーティング組成物に1～15%の量でトリアクリレートを存在させることも有効である。トリメチロール プロパン トリアクリレートが好ましいが、ペンタエリスリトール トリアクリレートも使用できる。トリアクリレートはコーティング粘度を低め、硬化速度を増大させるから有利ではあるが、満足な性質はこれなくしても達成し得るものである。

硬化のための放射線は使用する光開始剤と共に変化する。可視光でも適当な光開始剤の使用で利用することができる。光開始剤の例は、カンファークイノンおよびクマリンであり、トリエチル ア

ミンのような第三級アミンと一緒に使用する。ジブエニル ベンザイル ホスフィン オキサイドは紫外および近紫外領域で有用である。

紫外線が好ましいので、アクリル性不飽和が最良であるが、放射線の性格が変化すれば、それに応じて特殊な性格の不飽和成分を使用する。他の有用な不飽和成分を例示すると、メタクリル系、イタコン系、クロトン系、アリル系、ビニル系などがある。これらは、メタクリル系不飽和成分で説明すると、イソシアネート官能基と2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応で得ることができる。アリル系不飽和の場合は2-ヒドロキシエチルアクリレートの代りにアリルアルコールを用いて導入する。ビニル系不飽和の場合は2-ヒドロキシエチルアクリレートの代りにヒドロキシビニルエーテルを用いて導入する。

したがって、好ましい例示としてアクリレート不飽和成分について説明したが、他の放射線硬化性モノエチレン性不飽和基をメタクリル系不飽和の例示と同様に置き換えて使用することもできる。

たその硬化にどのような放射線エネルギーを用いても、コーティングはモジュラスが低い場合光ファイバーの低温下の微小屈曲を生じさせることなくファイバー上の単独コーティングとして役立つすぐれた硬度と強靱性の組合わせを有する。

大概の放射線硬化性コーティングは非常に高いモジュラスを有し、本発明で使用するには脆弱すぎる。これらの脆弱なコーティングを変性して脆さを少くすると、強度が失われる。これに対して本発明のコーティングは低いモジュラスとかなりの強度との組合わせを有することによつて前述した特別の用途に適合するのである。

本発明を表Iに示した成分の単純混合によつて処方した一連のコーティング組成物によつて説明する。混合物は約55℃で1時間加温して全ての成分を溶解させた。

勿論、これらの他の型の不飽和系には更に強力な放射線が必要であり、その放射線の例は電子ビーム放射線である。

紫外光線を用いるときは、コーティング組成物には約3%のジエトキシアセトフェノンのようなケトン性光開始剤を用いるのが普通である。他の光開始剤には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、m-クロロアセトフェノン、プロピオフェノン、チオキサントン、ベンザイン、ベンジル、アンスラキノンなどが知られている。光開始剤は単独または混合して使用し、コーティング組成物に対し約10%以下(通常1~5%)の量で存在させる。ジエチルアミンのような種々のアミンを添加してもよいが、ここでは特に必要ではない。

本発明によつて提供される放射線硬化性コーティングは可撓性床タイルの接着またはコーティングに用いられるが、光学的ガラスファイバーの単一コーティングとして施こされた場合に特に独得な重要性を示すものである。本発明のコーティング組成物はどのような場所に使用されても、ま

表 I

実施例 成分	1	2	3	4	5
1	77.2	77.2	76.6	75.4	73.0
2	18.1	14.9	—	—	—
3	2.8	2.8	2.8	2.5	—
4	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
5	0.9	0.8	0.9	—	—
6	—	2.5	11.5	9.0	2.5
7	—	—	—	0.4	1.0
8	—	—	7.6	—	—
9	—	—	—	12.4	16.3
10	—	—	—	—	5.0

表Iにおいて、成分1は2-ヒドロキシエチルアクリレート2モルとジイソシアネート末端ポリウレタン1モルとの付加物であつて、このポリウレタンはトルエンジイソシアネート(2,4-異性体80%、2,6-異性体20%)と、テトラヒドロフランの重合で分

子量600~800のポリエーテル ジオールとして生成させたポリオキシテトラメチレングリコールとの付加によつて製造した。このジイソシアネートをアクリル化して生成させたポリウレタンは約1900の分子量を有し、分子当り平均5~6個のウレタン基を含む。成分1としてduPont社製品のAdiprene L-200を用いてもよい。

成分2は2-ヒドロキシエチル アクリレートである。

成分3はベンゾフェノン(光開始剤)である。

成分4はフェノチアジンである。

成分5はジエチル アミンである。

成分6はトリメチロール プロパン トリアクリレートである。

成分7は光安定剤として用いるベンジル ジメチルケタールである。成分7としてCiba-Geigy社製品Irgacure 651を用いてもよい。

成分8は2-エチル ヘキシル アクリレートである。

成分9はエトキシエトキシ エチル アクリレ

ートである。

成分10はフェノキシエチル アクリレートである。

表示した実施例では少量の補助剤の使用が有効である。かかる補助剤による1つの機能は本質的な機能ではないが表面潤滑性の付与にある。実施例1および2では0.01%のペトロラタムを含ませた。全ての実施例で少量のシリコン油が使用されている。実施例1と2にはDow Corning社の流体DC57 0.2%と同じく流体DC190 0.4%を使用した。実施例2~5は同じシリコン流体を使用した。DC57はそれぞれ0.06%、0.1%、0.1%および0.07%であり、DC190はそれぞれ0.1%、0.2%、0.2%および0.13%である。実施例1にはまた、0.2%のN-β-(N-ビニルベンジルアミノ)エチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランモノ塩酸塩を使用した。

表Iのコーティング組成物を125ミクロンの厚さで新たに延伸したガラスファイバー(フア

イバーの径は約125ミクロン)上に施とし、次いでその湿潤被覆ファイバーを2個の直結配置の10インチ(25.4cm)中圧水銀蒸気ランプ(300ワット)中を秒速1.5mで通過させた。結果を表IIに示す。

性 質	実 施 例				
	1	2	3	4	5
塗布時の粘度(cps, 25°C)	7,000	8,000	12,000	7,000	4,000
引張り強度(psi)	800	900	1,000	1,500	750
伸び率(%)	80	60	40	40	50
2.5%伸延時のモジュラス(psi)	1,500	3,000	6,000	7,800	1,400
硬度 Shore A	70	65	68	75	65
Tg (°C)	-47	-47	-40	-37	-49
Tg 以下の熱膨張係数( $\times 10^{-5}$ )	7	6	7	5.6	5.5
硬化速度(実施例1を1とする)	1	1	1	2	1.3
破壊強度(psi)	500	500	500	700	400

表 I および表 II から明らかなように、実施例 3 と 4 は対比上密接しているが、実施例 4 は、前に検討したように、顕著にすぐれた性質を示している。実施例 5 はエトキシ エトキシ エチル アクリレート含量を増加させ、更にフェノキシ エチル アクリレートを加える（主として、トリメチロール プロパン トリアクリレートの代替のため）ことによつて物理特性はそのままで粘度とモジュラスの低減を与えている。

或る場合には、ガラス表面を過度に摩耗させることなくファイバーの端部に隣接するガラス表面からコーティングを容易に除去するためにコーティングの機械的剝離能力を高めることが望ましい場合がある。しかし、この容易な剝離性などの目的に対しては、本発明のコーティングは注意を払えば摩耗を最小にする機械的除去は可能であるし、強力溶媒の助けなどの他の方法で除去できるので、この機械的剝離性の問題は重要ではない。

機械的剝離性を与えるためには、コーティング組成物の約 2 % から約 20 % までの（前記実施例

に示した 4 ~ 10 % が典型的である）、C - Si 結合によつてポリシロキサン鎖中の Si 原子のいくらかと結合する複数のヒドロキシ末端基を担持する有機ポリシロキサンを加える。これらのヒドロキシ末端基は望ましくはカルビノール基であり、複数のエーテル基を含むものが好ましい。Dow Corning 社のジメチル ポリシロキサン ポリカルビノール 193 が特に好ましい。

なお、表 II に記録された硬化コーティングの性質は約 75 ミクロンの厚さの遊離フィルムについて測定したものである。

代理人 浅 村 皓  
外 4 名

## 第 1 頁の続き

⑦発 明 者 ジョージ・パスターナツク  
アメリカ合衆国イリノイ州リン  
カーンシャー・オックスフォード・ドライブ 38